

⑫ 公開特許公報(A) 平1-254539

⑤Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ④公開 平成1年(1989)10月11日
 B 65 D 1/00 B-6902-3E
 B 29 C 49/06 7365-4F
 49/08 7365-4F
 49/22 7365-4F
 49/64 7365-4F
 // B 29 K 67:00
 B 29 L 22:00
 4F 審査請求 未請求 請求項の数 2 (全13頁)

⑭ 発明の名称 耐熱圧性多層容器及びその製法

⑯ 特 願 昭63-74663

⑰ 出 願 昭63(1988)3月30日

⑱ 発 明 者 鈴 木 通 東京都大田区南雪ヶ谷5-14-13
 ⑱ 発 明 者 大 久 保 慶 通 神奈川県藤沢市鵠沼花沢町3-25
 ⑱ 発 明 者 下 嶋 好 平 東京都大田区仲六郷1-6-9-717
 ⑱ 発 明 者 渡 辺 祐 登 神奈川県川崎市多摩区生田6-6-1
 ⑲ 出 願 人 東 洋 製 罐 株 式 会 社 東京都千代田区内幸町1丁目3番1号
 ⑳ 代 理 人 弁 理 士 鈴 木 郁 男 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

耐熱圧性多層容器及びその製法

2. 特許請求の範囲

(1) 射出成形法によって製造された多層ブリフォームを延伸ブロー成形して成る多層容器において、

口部及び底壁部中心部はエチレンテレフタレート単位を主体とする熱可塑性ポリエステル単層から成り、該容器の口部及び底壁部中心部を除く部分の内少なくとも胴部は、前記熱可塑性ポリエステルから成る内層及び外層と、前記内外層間に位置するガスバリアー性熱可塑性樹脂の中間層との積層体から成り、前記口部及び底壁部中心部は厚肉で且つ密度法による結晶化度が25%以上となるように結晶化され、該容器の口部及び底壁部中心部を除く部分は口部及び底壁部に隣接する段差部を介して急激に延伸薄肉化され、且つX線回折法による配向結晶化度が10%以上となるように分子配向されているこ

とを特徴とする耐熱圧性多層容器。

(2) エチレンテレフタレート単位を主体とする熱

可塑性ポリエステルの内外層とこの内外層間に位置するガスバリアー性熱可塑性樹脂の中間層とから成る多層ブリフォームを、ブロー金型内で且つ延伸可能な温度で延伸ブロー成形することから成る多層容器の製法において、内外層に対応する熱可塑性ポリエステル及び中間層に対応するガスバリアー性熱可塑性ポリエステルを、ガスバリアー性熱可塑性樹脂の射出タイミングを、熱可塑性ポリエステルの射出クンミングに比して射出初期において遅く且つ射出終期において早くなるように制御して、併進的に射出金型内に共射出し、これによりブリフォームの口部及び底部が実質上ポリエステルから成り、それ以外の部分がポリエステルの内外層及びガスバリアー性熱可塑性樹脂の積層体から成るブリフォームを製造し、

該ブリフォームの口部及び底部を、密度法による結晶化度が25%以上となるように延伸ブロー

一成形に先立って熱処理により結晶化させることを特徴とする耐熱圧性多層容器の製法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、耐熱圧性多層容器及びその製法に関し、より詳細にはポリエチレンテレフタレートの内外面とガスバリアー性熱可塑性樹脂の中間層と備え、ガスバリアー性と耐熱圧性との組合せに優れた延伸ブロー成形容器及びその製法に関する。

(従来の技術)

延伸ブロー成形法によるポリエステル容器は、優れた透明性、適度の剛性を有し、液体洗剤、シャンプー、化粧品、醤油、ソース等の他に、ビール、コーラ、サイダー等の炭酸飲料や、果汁、ミネラルウォーターなどの清涼飲料用容器にも広く使用されるに至っている。

この延伸ポリエステル容器は、ポリエチレンやポリプロピレン等の汎用樹脂容器に比べれば、ガスバリアー性に優れているとしても、缶や瓶がガス透過性がほとんどゼロであるのに対して、無視

は、その性質上熱間充填を行うことは到底困難であり、従って内容物の保存性を向上させるための殺菌乃至滅菌操作は、容器内に内容物を充填し、密封した後、バストライザーと呼ばれる装置内でピン詰め製品に熱水のシャワーをかける熱水殺菌乃至滅菌操作に委ねられている。

ところが、射出成形-延伸ブロー成形法による多層容器をこの熱水殺菌乃至滅菌操作に試すると、容器壁が熱と内圧との両方の作用を受けるため、膨張変形し、容器の外観特性が不良となったり、或は容器の自立のために設けられているベースカップとの接着破壊を生じたり、或は容器の自立性そのものが低下したりする。

従って、本発明の目的は、優れたガスバリアー性と優れた耐熱圧性との組合せ特性を有し、自生圧力を有する内容物を充填、密封後、熱水による殺菌乃至滅菌操作に試することが可能な延伸ブロー成形多層容器及びその製法を提供するにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明によれば、射出成形法によって製造され

し得ない酸素や炭酸ガスの透過性を有しており、内容物の保存期間は比較的短い期間に限られている。

この欠点を改善するために、ポリエステルに対して、エチレン-ビニルアルコール共重合体やキシリレン基含有ポリアミドの如きガスバリアー性樹脂を組合せ、多層構造とすることにより、容器のガスバリアー性を向上させることが種々提案されている。

延伸多層プラスチック容器を製造するには先ず、多層構造のプリフォームを製造する必要がある、この多層プリフォームを製造するために、共押出成形法、多段射出成形法、共射出成形法等の種々の方法が知られている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、従来の射出成形-延伸ブロー成形法による多層容器は、自生圧力を有する内容物を充填後、熱水で殺菌乃至滅菌する用途に対しては未だ十分満足し得るものでなかった。

即ち、炭酸飲料等の自生圧力を有する内容物

が多層プリフォームを延伸ブロー成形して成る多層容器において、口部及び底壁部中心部はエチレンテレフタレート単位を主体とする熱可塑性ポリエステル単層から成り、該容器の口部及び底壁部中心部を除く部分の内少なくとも胴部は、前記熱可塑性ポリエステルから成る内層及び外層と、前記内外層間に位置するガスバリアー性熱可塑性樹脂の中間層との積層体から成り、前記口部及び底壁部中心部は厚肉で且つ密度法による結晶化度が25%以上となるように結晶化され、該容器の口部及び底壁部中心部を除く部分は口部及び底壁部に隣接する段差部を介して急激に延伸薄肉化され、且つX線回折法による配向結晶化度が10%以上となるように分子配向されていることを特徴とする耐熱圧性多層容器が提供される。

本発明によればまた、エチレンテレフタレート単位を主体とする熱可塑性ポリエステルの内外層とこの内外層間に位置するガスバリアー性熱可塑性樹脂の中間層とから成る多層プリフォームを、ブロー金型内で且つ延伸可能な温度で延伸ブロー

成形することから成る多層容器の製法において、内外層に対応する熱可塑性ポリエステル及び中間層に対応するガスバリアー性熱可塑性ポリエステルの、ガスバリアー性熱可塑性樹脂の射出タイミングを熱可塑性ポリエステルの射出タイミングに比して射出初期において遅く且つ射出終期において早くなるように制御して、併進的に射出金型内に共射出し、これによりプリフォームの口部及び底部が実質上ポリエステルから成り、それ以外の部分がポリエステルの内外層及びガスバリアー性熱可塑性樹脂の積層体から成るプリフォームを製造し、該プリフォームの口部及び底部を、密度法による結晶化度が25%以上となるように延伸ブロー成形に先立って熱処理による結晶化させることを特徴とする耐熱圧性多層容器の製法が提供される。

(作 用)

本発明の耐熱圧性多層容器は、共射出成形法と延伸ブロー成形法との組合せで製造されるが、共射出に際して内外層に対応する熱可塑性ポリエス

の薄肉化と高度の配向結晶化とが可能となる。

本発明の耐熱圧性多層容器は、口部及び底壁部中心部がエチレンテレフタレート単位を主体とする熱可塑性ポリエステル単層から成り、且つ該容器の口部及び底壁部中心部を除く部分の内少なくとも胴部が前記熱可塑性ポリエステルから成る内層及び外層と、前記内外層間に位置するガスバリアー性熱可塑性樹脂の中間層との積層体から成るという断面構造上の特徴と；口部及び底壁部中心部が厚肉で、密度法による結晶化度が25%以上となるように結晶化され且つ容器の口部及び底壁部中心部を除く部分が口部及び底壁部に隣接する段差部を介して急激に延伸薄肉化され、しかもX線回折法による配向結晶化度が10%以上となるように分子配向されているという結晶学上の特徴とを組合せて有する。

ポリエステルプリフォームの延伸ブロー成形に際して、金型で保持されるプリフォーム首部及び延伸棒で支持される底部中心部は未延伸、即ち未配向の状態で残留し、且つこれらに隣接する部分

テル及び中間層に対応するガスバリアー性熱可塑性ポリエステルの、ガスバリアー性熱可塑性樹脂の射出タイミングを熱可塑性ポリエステルの射出タイミングに比して射出初期において遅く且つ射出終期において早くなるように制御して、併進的に射出金型内に共射出することが第一の特徴である。即ち、この共射出法を用いることにより、プリフォームの口部及び底部が実質上ポリエステルから成り、それ以外の部分がポリエステルの内外層及びガスバリアー性熱可塑性樹脂の積層体から成るプリフォームを製造することが可能となる。

次に、このプリフォームの口部及び底部を密度法による結晶化度が25%以上、特に28%以上となるように延伸ブロー成形に先立って熱処理により結晶化させることが第二の特徴である。延伸ブロー成形に先立ってプリフォームを熱処理することにより、プリフォームの限定された特定の部分のみ、即ち口部と底部のみを高度に結晶化させることが可能となるのみならず、口部及び底部の結晶化により、それ以外の部分の延伸による高度

も低配向の状態で残留する。ポリエステルの内外層及びガスバリアー性樹脂を中間層とした多層容器の場合も状況は同じであり、この容器が熱水殺菌乃至滅菌に際して、熱と圧力との両方の作用を受けると、未配向乃至低配向の部分が引き伸ばされて、容器の膨張及び変形を生じる。

従来、延伸ブローポリエステル容器の熱変形を防止するために、未延伸の首部や底部中心部を熱結晶化させることは、既に知られている。しかしながら、この熱結晶化手段を単に多層容器に適用したのでは、満足すべき耐熱圧性が得られないことがわかった。即ち、中間層として用いるガスバリアー性熱可塑性樹脂は、ポリエステル(PET)に比して温度伝導率が著しく低く、これが伝熱バリアー層として作用するため、内層或は多層のいずれかが熱伝導不良により十分結晶化されず、そのため熱と圧力との両方が作用する条件下で容易に変形を生じるのである。

下記第1表は種々の樹脂の温度伝導率を示す。

出 脂	温 度 伝 導 率 ($\times 10^{-4} \text{w}^2/\text{hr}$)
ナイロン 6 / ナイロン 66 共重合体	2.70 ~ 2.90
α-キリレンアクリル樹脂	2.45 ~ 2.50
塩化ビニリデン樹脂	2.50 ~ 2.65
EVOH*	2.00 ~ 2.55
延伸 PET	6.40 ~ 7.80
未延伸 PET	4.90 ~ 5.55

* エチレン-ビニルアルコール共重合体

るポリエステル用中実流路 2、多層ブリフォームの外表面層に対応するポリエステル用外環状流路 3、及びこれらの間に多層ブリフォームの中間層（ガスバリアー性樹脂層）に対応するガスバリアー性樹脂用内環状流路 4 がそれぞれ設けられ、これらの流路 2、3 及び 4 は射出金型ゲート（図示せず）と接続される単一のホットランナーノズル 5 に開口している。

本発明においては、内表面層用ポリエステル、外表面層用ポリエステル及び中間層用ガスバリアー性樹脂を、上記ホットランナーの各流路及びゲートを通して射出金型内に併進的に射出する。本明細書において、「併進的に射出する」とは各流路を通して各樹脂が揃った状態で同時に射出されることを意味し、従って各樹脂間の流量比が一定であることを意味する。

また、本発明では、中間層用ガスバリアー性樹脂の射出タイミングを、内外表面層用のポリエステルの射出タイミングに比して、射出初期において遅く開始され、射出終期において早く終了する

本発明によれば、口部及び底部中心部から温度伝導率が低いガスバリアー性熱可塑性樹脂層を取り除き、これらの部分をポリエステル単層から形成したことにより、熱処理の際の熱伝導がこれらの部分全体にわたって良好に行われ、これらの部分の熱結晶化を十分に行わせることが可能となり、熱水殺菌乃至滅菌に際してこれらの部分の変形や膨張をほぼ完全に抑制することができる。

また、口部及び底部中心部を十分に熱結晶化させて変形されない（延伸されない）状態としたことにより、延伸ブロー成形に際してこの熱結晶化部に隣接した位置に延伸開始点が固定され、この位置から段差部を介して急激な延伸薄肉化と高度な分子配向とが可能となり、低配向部の残留による熱変形や膨張の発生も有効に解消し得るのである。

（発明の好適態様）

本発明方法に用いる多層ダイの断面構造を簡略化して概念的に示す第 1 図において、この多層ダイ 1 には、多層ブリフォームの内表面層に対応す

ように制御する。

しかして、本発明によれば、内表面層用ポリエステルの射出流量と、外表面層用のポリエステルの射出流量とが射出の実質上全工程にわたって一定に維持されることから、形成されるブリフォームの外表面層と内表面層との厚みの比が、中間層が存在するブリフォームのどの部分においても実質上等しく保たれることになる。例えば、胴部中央の外表面層の厚みを A、底部の外表面層の厚みを A'、胴中央部の内表面層の厚みを B、底部の内表面層の厚みを B' とすると、式

$$A/B \approx A'/B'$$

の関係が成り立ち、特に $A=B$ 、 $A'=B'$ とすることも可能となる。勿論中間層の厚み (C) もガスバリアー性樹脂の射出流速が一定であるから、ブリフォームのどの部分でも一定となる。

また、中間層用ガスバリアー性樹脂の射出開始点を若干遅くずらしたことにより、ブリフォームの最上口部にガスバリアー性樹脂が露出するのを防止でき、更にガスバリアー性樹脂の射出終了点

を若干早くずらしたことで、プリフォームのゲート対応底部をもポリエステルのみで形成させてガスバリアー性樹脂の露出を防止できる。

なお、ガスバリアー性樹脂の射出に先立ってポリエステルの射出及びガスバリアー性樹脂の射出後におけるポリエステルの射出は、内表面層用ポリエステルまたは外表面層用ポリエステルのいずれでも行っても良いし、また両者によって行っても良い。好適な一例として、予備射出を内表面層用ポリエステルで行い、後射出を外表面層用ポリエステルを用いて行う。

本発明方法の実施に使用する装置の概略配置を示す第2図において、内層ポリエステル用射出機6、外層ポリエステル用射出機7、及び中間層ガスバリアー性樹脂用射出機8がそれぞれ設けられる。これらの射出機の各々は、それらの各先端ノズル6a、7a、8aを介してホットランナーブロック9の対応ランナー6b、7b及び8bにそれぞれ接続される。ホットランナーノズル5には、中心に内層ポリエステル用中実流路2があ

このキャビティ型11と射出成形時に組合されるように、成形に際し、プリフォーム内面を規定するコア14及び成形に際しプリフォーム口部外周を規定する首部把持割金型(図示せず)が設けられる。

本発明においては、内外層用の熱可塑性ポリエステル(以下、単にPETと記すこともある。)として、ポリエチレンテレフタレートが好適に使用され得るが、ポリエチレンテレフタレートの本質を損なわない限り、エチレンテレフタレート単位を主体とし、他のポリエステル単位を含むコポリエステルをも使用し得る。このようなコポリエステル形成用の共重合成分としては、イソフタル酸・p-β-オキシエトキシ安息香酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸、ジフェノキシエタン-4,4'-ジカルボン酸、5-ナトリウムスルフォイソフタル酸、アジピン酸、セバシン酸またはこれらのアルキルエステル誘導体などのジカルボン酸成分、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6

り、その周囲に環状の中間層ガスバリアー性樹脂用内環状流路4及び更にその外周に外層ポリエステル用外環状流路3が位置しており、これら各流路はホットランナーノズル先端10の近傍で合流するようになっている。第2図に示す多層ダイでは、第一の中実流路2はプリフォームの内層、内環状流路4はプリフォームの中間層及び外環状流路3はプリフォームの外層の射出にそれぞれ対応するものである。ホットランナーブロック9には一つのホットランナーノズルのみが示されているが、複数個のホットランナーノズルが設けられていても良いことが理解されるべきである。ブロック9の上方にはこれと一体に締結されたキャビティ型11が設けられている。キャビティ型11は軸が垂直方向に伸びているキャビティ12を備えており、このキャビティ12は、ゲート13を介して、ブロック9のホットランナーノズル5に接続される。キャビティ12は、当然のことながら、ホットランナーノズル5に対応する数だけ並列的に設けられている。

ヘキシレングリコール、シクロヘキサジメタノール、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のグリコール成分を挙げることができる。

用いる熱可塑性ポリエステルは、器壁の機械的な性質の点からは、後述する固有粘度(I.V.)が0.5以上、特に0.6以上であることが望ましい。更にこのポリエステルは顔料・染料等の着色剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤などの添加剤を含有することもできる。

中間層用ガスバリアー性樹脂としては、公知の任意のものを用いることができる。

本発明の一態様においては、中間層用ガスバリアー性樹脂層としては、ビニルアルコール含有量が40乃至85モル%、特に50乃至80モル%のエチレン-ビニルアルコール共重合体を用いる。即ち、エチレン-ビニルアルコール共重合体は、ガスバリアー性に最も優れた樹脂の一つであり、そのガスバリアー性や熱成形性はビニルアル

コール単位含有量に依り、ビニルアルコール含有量が40モル%よりも小さい場合には、上記範囲内にある場合に比して、酸素や炭酸ガスに対する透過度が大きく、ガスバリアー性を改善するという本発明の目的には適さず、一方この含有量が85モル%を超えると、水蒸気に対する透過性が大きくなるとともに、熔融成形性が低下するのでやはり本発明の目的に適さない。

エチレン-ビニルアルコール共重合体は、エチレンと酢酸ビニル等のビニルエステルとの共重合体を、そのケン化度が96%以上、特に99%以上となるようにケン化することにより得られるが、この共重合体は、上記成分以外に、酸素や炭酸ガス等へのガスバリアー性を損なわない範囲内で、例えば、3モル%までの範囲内で、プロピレン、ブチレン-1、イソブチレン等の炭素数3以上のオレフィン共単量体成分として含有していてもよい。

エチレン-ビニルアルコール共重合体の分子量は、フィルムを形成し得るに足る分子量であれば

アジピン酸、セバシン酸、スベリン酸等が、また芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸等が挙げられる。また、 ω -アミノカルボン酸成分としては、 ϵ -カプロラクタム、アミノヘプタン酸、アミノオクタン酸等が挙げられる。キシリレンジアミン含有ポリアミドの例は、これに限定されないが、ポリメタキシリレンアジバミド、ポリメタキシリレンセバカミド、ポリメタキシリレンスベラミド、 m -キシリレン/ p -キシリレンアジバミド共重合体、 m -キシリレンアジバミド/イソフトラミド共重合体、 m -キシリレンアジバミド/イソフトラミド/ ϵ -アミノカプロン酸共重合体などである。

用いるキシリレンジアミン含有ポリアミドは、96重量%硫酸を使用し、1g/100mlの濃度及び25℃の温度で測定して0.4乃至4.5の相対粘度(η_{rel})を有することが望ましい。

本発明の更に別の態様では、ガスバリアー性ポリエステルを用いる。このガスバリアー性ポリエステルの1種(以下、BPRと記すことも

特に制限はないが、一般には、フェノール85重量%と水15重量%との混合溶媒中、30℃の温度で測定して、固有粘度(I.V.)が0.07乃至0.17 dl/gの範囲にあるのがよい。

本発明の別の態様においては、キシリレンジアミン含有ポリアミドを中間層用ガスバリアー性樹脂として使用する。キシリレンジアミン含有ポリアミドとは、 m -キシリレンジアミン及び/又は p -キシリレンジアミンをジアミン成分として含むポリアミドであり、より具体的にはジアミン成分の35モル%以上、特に50モル%以上が m -キシリレン及び/又は p -キシリレンジアミンであり、二塩基酸成分が脂肪族ジカルボン酸及び/又は芳香族ジカルボン酸であり、所望により全アミド反復単位当たり25モル%以下、特に20モル%以下の ω -アミノカルボン酸単位を含む。

キシリレンジアミン以外のジアミン成分としては、ヘキサメチレンジアミンのような脂肪族ジアミン、ピペラジンのような脂環族ジアミン等を挙げることができ、脂肪族ジカルボン酸としては、

ある。)は、重合体鎖中に、テレフタル酸成分(T)とイソフタル酸成分(I)とを、

$$T : I = 95 : 5 \text{ 乃至 } 5 : 95$$

特に $75 : 25 \text{ 乃至 } 25 : 75$

のモル比で含有し且つエチレングリコール成分(E)とビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン成分(BHEB)とを、

$$E : BHEB = 99.999 : 0.001 \text{ 乃至 } 2.0 : 98.0$$

特に $99.95 : 0.05 \text{ 乃至 } 40 : 60$

のモル比で含有する。BHEBとしては、1,3-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼンが好ましい。

本発明に用いるT・I/E・BHEBコポリエステル(BPR)は、ポリエチレンテレフタレートに比して約1/3乃至1/4のオーダーの酸素透過係数(P0₂)を示し、酸素透過係数の温度依存性が殆どないこと、熱成形が他のガスバリアー性樹脂に比して安定に行われること、及びポリエチレンテレフタレートとの接着が極めてよいことが利点である。

勿論、本発明に用いられるガスバリアー性ポリエステル(BPR)は、その本質を損なわない範囲内で少量の他の二塩基酸成分や他のジオール成分を含有していても何等差し支えなく、例えば、 p - β -オキシエトキシ安息香酸等のオキシカルボン酸類や、ナフタレン2,6-ジカルボン酸、ジフェノキシエタン-4,4'-ジカルボン酸、5-ナトリウムスルフォイソフタル酸、アジピン酸、セバシン酸又はこれらのアルキルエステル誘導体などのジカルボン酸成分や、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキシレングリコール、シクロヘキサジメタノール、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物などのグリコール成分等を含有していてもよい。

このポリエステル(BPR)は、少なくともフィルムを形成し得るに足る分子量を有するべきであり、一般にフェノールとテトラクロロエタンとの60:40の重量比の混合溶媒中、30℃の温度で測定して、0.3乃至2.8 dl/g、特に0.4乃至

いることができる。

先ず、射出成形に際して、各射出機、ホットランナーブロック、射出金型は第2図に示す状態にある。

この位置において内層射出機6のスクリーが前進し、ポリエステル樹脂をノズル6a、内層樹脂ランナー6b、ホットランナーノズル内の中実流路2、ゲート13を通してキャビティ12内に少量だけ射出せしめる。これと若干タイミングを遅らせて、外層用射出機7のスクリー並びに中間層射出機8のスクリーを前進せしめる。これにより、外層樹脂は、ノズル7a、ランナー7b、外環状流路3を通して、ホットランナーノズル先端10に供給され、中間層樹脂はノズル8a、ランナー8b、内環状流路4を通して、ホットランナーノズル先端10に供給される。

射出初期の段階を示す第3図において、樹脂流の先端15のみがポリエステルから成り、ポリエステル中実流2a、その周囲のガスバリアー性樹脂の環状流4a、及びその外周のポリエステル環

1.8dl/gの固有粘度 $[\eta]$ を有することが望ましい。この内でも、射出成形用のものとしては、分子量の比較的低いものが使用され、押出成形用のものとしては分子量の比較的高いものが使用される。

ガスバリアー性ポリエステルの他の例は、ポリエチレンナフタレート、特にナフタレンジカルボン酸成分が2,6-ナフタレンジカルボン酸から成るものが挙げられる。

上に例示した中間層用ガスバリアー性樹脂は、それ単独でも使用し得る他、2種以上の混合物の形で使用し得る。また、内外層ポリエステルとの接着性を向上させるため、接着剤樹脂とのドライブレンド物やメルトレンド物を中間層射出機に供給して、中間層の射出を行うこともできる。接着剤樹脂の適当な例は、脂肪族ポリアミド樹脂、特に、ナイロン6/ナイロン6,6共重合体の如き共重合ポリアミド類である。接着剤樹脂はガスバリアー性樹脂100重量部当り1乃至100重量部、特に5乃至50重量部の割合で用

状流3aとなった多層樹脂流がノズル先端に形成される。次いで、射出が進行した状態を示す第4図において、この多層樹脂流は射出金型内のオリフィスに流入し、ポリエステル中実流2aがブリフォーム内表面層16、ポリエステル外環状流3aが外表面層17及びガスバリアー性樹脂内環状流4aがブリフォーム中間層18となることがわかる。また、射出金型のキャビティ12が樹脂で充填される前に、ガスバリアー性樹脂の射出を終了することにより、底部からガスバリアー性樹脂を排除し、底部をポリエステル単層から構成することができる。

かくして得られる多層ブリフォーム及びその後の結晶化熱処理工程を示す第5図において、多層ブリフォーム20は、全体として試験管状の形態を有し、口部21、筒状胴部22及び閉塞底部23から成る。口部21はポリエステル単層から形成され、周囲にキャップ締結用ネジ24及びサポートリング25を備えている。胴部22はポリエステル内表面層16、ガスバリアー性樹脂中間

層18及びポリエステル外表面層17から成り、また底部23はポリエステル単層から成る。得られた多層ブリフォーム20のポリエステルは過冷却状態にあり、実質上非晶質である。

この多層ブリフォームの結晶化熱処理に際して多層ブリフォーム20を筒状の遮蔽26に挿入する。口部21は遮蔽26の上端27より上方に突出して露出しており、また底部23の内少なくとも中心部は遮蔽26の底部に設けられた孔27を介して露出している。遮蔽26の上端より上方には口部加熱用ヒーター28が設けられ、遮蔽26の底部に設けられた孔30に対応して底部加熱用ヒーター29が設けられる。かくして、ブリフォーム20の口部21及び底部23はヒーター28及び29により加熱され所定の熱結晶化が進行する。

本発明において、口部21及び底部23の熱結晶化は密度法による結晶化度(X_c)が25%以上、特に28乃至60%となるように熱結晶化を行う。結晶化度の測定は次のように行う。

リエステルの樹脂層が実質上非結晶状態(アモルファス状態)に維持されるように過冷却し、口部、底部を熱結晶化させた後、熱風、赤外線ヒーター、高周波誘電加熱等のそれ自体公知の加熱機構により、多層ブリフォームを上記温度に加熱することによって行うことができる。

延伸ブロー成形操作を説明するための第6図及び第7図において、有底多層ブリフォーム20の口部にマンドレル21を挿入すると共に、その口部を一对の割金型32a、32bで挟持する。マンドレル31と同軸に垂直移動可能な延伸棒33が設けられており、この延伸棒33とマンドレル31との間には、流体吸込用の環状通路34がある。

延伸棒33の先端35をブリフォーム20の底部23の内側に当てがい、この延伸棒33を下方に移動させることにより軸方向に引張延伸を行うと共に、前記通路34を経てブリフォーム20内に流体を吹込み、この流体圧により金型内でブリフォームを膨張延伸させて容器40を成形する。

n-ヘプタン-四塩化炭素系密度勾配管(株式会社、池田理化)を作成し、20℃の条件下でサンプルの密度を求めた。これにより、以下の式に従い、結晶化度を算出する。

$$\text{結晶化度 } X_c = \frac{\rho_c}{\rho} \cdot \frac{(\rho - \rho_{aa})}{(\rho_c - \rho_{aa})} \times 100$$

ρ : 測定密度 (g/cm³)

ρ_{aa} : 非晶密度 (1.335 g/cm³)

ρ_c : 結晶密度 (1.455 g/cm³)

この熱結晶化は、一般に120乃至230℃、特に130乃至210℃の温度で、且つ5秒乃至10分間、特に15秒乃至7分間口部及び底部を加熱することにより行うことができる。

熱結晶化後、延伸ブロー成形に先立って、多層ブリフォームを先ず主樹脂層の延伸可能温度、即ちポリエステルの延伸温度、一般に80乃至135℃、特に90乃至125℃の温度に維持する。この調温行程は、多層ブリフォーム胴部のポ

ブリフォームの延伸の程度は、少なくとも主樹脂層に分子配向を付与するに足るものであるが、そのためには、容器軸方向への延伸倍率を1.2乃至10倍、特に1.5乃至5倍とすることが望ましい。

本発明の多層容器の一例を示す第8図及び第9図において、容器40は、口部41、肩部42、胴壁部43、及び底壁部44から成り、口部41及び底壁部44の中心部45の肉厚は胴壁部43の肉厚よりも大きく、一般にブリフォーム20の時の厚みとほぼ同じとなっている。胴壁部43は、ほぼ均一な厚さ比を有する熱可塑性ポリエステルから成る内表面層46及び外表面層47と、内表面層46及び外表面層47の間に位置するガスバリアー性熱可塑性樹脂から成る中間層48とが積層された多層構造になっている。

口部41は熱可塑性ポリエステルのみから成る単層構造となっており、しかも密度法結晶化度(X_c)が25%以上となるように熱結晶化されており、その結晶構造は球晶状(ラメラ状)であ

る。底壁部44の中心部も熱可塑性ポリエステルのみ単層構造を有し、しかも結晶化度X_cが25%以上となるようにやはり熱結晶化されている。口部41及び底部中心部45が熱結晶化され、球晶状となっていることは、この部分が白化していることによっても確認でき、また実質上未配向であることは、X線回折法でハローとして表わされることにより確認できる。

本発明の容器において、容器の口部41及び底部中心部45を除く部分は、それぞれ口部に隣接する段差部49及び底部中心部に隣接する段差部50を介して急激に延伸薄肉化され、且つX線回折法による配向結晶化度が10%以上、特に13%以上となるように分子配向されている。なお、口部41及び底部中心部45を除く部分の内少なくとも胴壁部43に設けられるガスバリアー性樹脂中間層48の上端及び下端51は、上記段差部49、50に隣接していてもよいし、また段差部49、50から若干離れていてもよい。

胴壁部43の肉厚は使用されるポリエステル及

びガスバリアー性樹脂によって変わるが、一般に、0.3~0.8mmであり、胴壁部43の中間層48の厚さは0.03~0.1mmであり且つ、胴壁部43の肉厚の5~15%であり、内表面層46の厚さ：外表面層47の厚さ比は、1:0.5~2であることが好ましい。

底壁部44の肉厚は、その周辺部よりも中央部の方が大きくなっており、中央部の肉厚が胴壁部43の肉厚の3~10倍になっていることが好ましい。また第8図及び第9図においては、底壁部44が外側に膨らんだ形状を示したが、その中央部が容器40の内側に凹んだ形状であってもよく、また平坦な形状であってもよい。

本発明の容器は、ビール、シードル、発泡ブドウ酒、ワインクーラ等の炭酸入り酒精飲料、果汁入り炭酸飲料；炭酸入り乳製飲料、窒素充填果汁飲料、窒素充填清涼乃至嗜好飲料の充填容器として使用できる。熱水殺菌乃至滅菌処理は、50乃至100℃の温度の熱水を用いて、熱水中に浸漬するか或は熱水のシャワーをかけることにより行

うことができる。

(発明の効果)

本発明によれば、口部及び底部中心部から温度伝導率が低いガスバリアー性熱可塑性樹脂層を取り除き、これらの部分をポリエステル単層から形成したことにより、熱処理の際の熱伝導がこれらの部分全体にわたって良好に行われ、これらの部分の熱結晶化を十分に行わせることが可能となり、熱水殺菌乃至滅菌に際してこれらの部分の变形や膨張をほぼ完全に抑制することができる。

また、口部及び底部中心部を十分に熱結晶化させて変形されない(延伸されない)状態としたことにより、延伸ブロー成形に際してこの熱結晶化部に隣接した位置に延伸開始点が固定され、この位置から段差部を介して急激な延伸薄肉化と高度な分子配向とが可能となり、低配向部の残留による熱変形や膨張の発生も有効に解消し得るのである。

更に、容器表面の大部分を占め、しかも薄肉化されている胴部にガスバリアー性樹脂層が存在す

ることにより、器壁を通してガス透過も著しく低いレベルに抑制することができる。

(実施例)

内層用射出機及び外層用射出機に固有粘度0.8のポリエチレンテレフタレート(PET)を供給し、中間層用射出機にガスバリアー性樹脂としてポリメタキシリレンアジバミド(PMR)を供給する。

射出初期に内層用射出機からキャビティ内に熔融PETの一部を射出し、引続いて内層用射出機及び外層用射出機から熔融PET、中間層用射出機から熔融PMRを同時に射出し、射出終期に内層用射出機及び外層用射出機から熔融PETを射出して、口部と底部はポリエチレンテレフタレートのみから成り、胴部の内外層が前記PETで中間層が前記PMRから成る肉厚4mmの2種3層の多層ブリフォームを成形した。

このようにして得られたブリフォームの口部を遠赤外線ヒーターを用いた口部結晶化装置により、口部の表面温度が160℃の状態で約3分間

加熱した後、自然放冷し、結晶化を行った。

次いで、同じく遠赤外線ヒーターを用いた底壁部中心部結晶化装置により、底壁部中心部の表面温度が160℃の状態です約2分間加熱した後、自然放冷し結晶化を行った。

この多層プリフォームを約100℃に加熱して縦2倍、横4倍に二軸延伸ブロー成形して重量が52g、内容積が約1500ccの多層ボトルを得た(以下このボトルをAを表わす)。

比較のために、前記条件で口部だけの結晶化を行い、底壁部中心部を結晶化させない前記多層プリフォームを先に述べた条件で二軸延伸ブローを行い重量が52g、内容積が約1500ccの多層ボトルを得た(以下このボトルをBと表わす)。

これらA、B、2種類のボトルの胴部の内層：中間層：外層の厚み比は、ボトル胴上部で4.5：0.9：4.6、胴中央部で4.5：1：4.5、胴下部で4.4：0.8：4.6であり、ボトル各部分において、中間層の位置及び厚み比はほぼ均一に存在していた。

料(ガスボリューム=2.5)を口部ヘッドスペースを25ccにして充填した後、バストライザーにて殺菌を行った。

上記バストライザーにおける殺菌条件は、第1槽が40℃3分間、第2槽が72℃25分間、第3槽が66℃10分間、第4槽が40℃3分間、第5槽が20℃10分間である。

前記バストライザー中の充填品の液体温度の最も低い部分での最高到達温度が71℃であり、同位置で65℃以上は13分間維持されていた。

上記バストライザー後のA、B、2種類のボトルの変形を検査すると、ボトルの全高さではAが処理前の高さの+2.0mm、Bは+8.0mmであった。

またボトルの自立性については、Aは10本全てが良であったのに対し、Bは10本中8本が不可であった。

上記結果から明らかなように、底壁部中心部と口部等を結晶化することにより、バストライザーの処理によつての、ボトル、特にボトル底部の変

また、Aボトルについての密度法から求めた口部の結晶化度は39.5%(肉厚2.13mm)で底壁部中心部の結晶化度は37.0%(肉厚2.0mm)であった。一方、Bボトルについての口部結晶化度は37.0%(肉厚2.15mm)で、底壁部中心部の結晶化度は2.7%(肉厚3.72mm)であった。

更に、X線回折法による底壁部中心部の結晶化端部から上方に向かって約10mmの位置における配向結晶化度はAボトルについては17.4%(肉厚0.4mm)、Bボトルについては1.6%(肉厚2.85mm)であった。また、上記X線回折法による首部結晶化端部から下方へ5mmの位置における配向結晶化度はAボトルについては21.9%(肉厚0.41mm)で、Bボトルは24.1%(肉厚0.43mm)であった。

一方、胴中央部における配向結晶化度は、Aボトルでは外層が22.6%、内層が22.9%であり、Bボトルにおいては、外層が24.1%、内層が24.4%であった。

前記A、B、2種類のボトルに果汁入り炭酸飲

形が極めて小さくなり、バストライザー処理後のボトルの上方への伸び、またボトルの自立性において良好な結果が得られた。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、多層ダイの断面図。

第2図は、共射出装置の要部断面図。

第3図及び第4図は射出初期及び射出の途中を示す説明図。

第5図は、プリフォームの口部及び底部の熱結晶化工程を示す説明図。

第6図及び第7図は、延伸ブロー成形の操作を示す説明図。

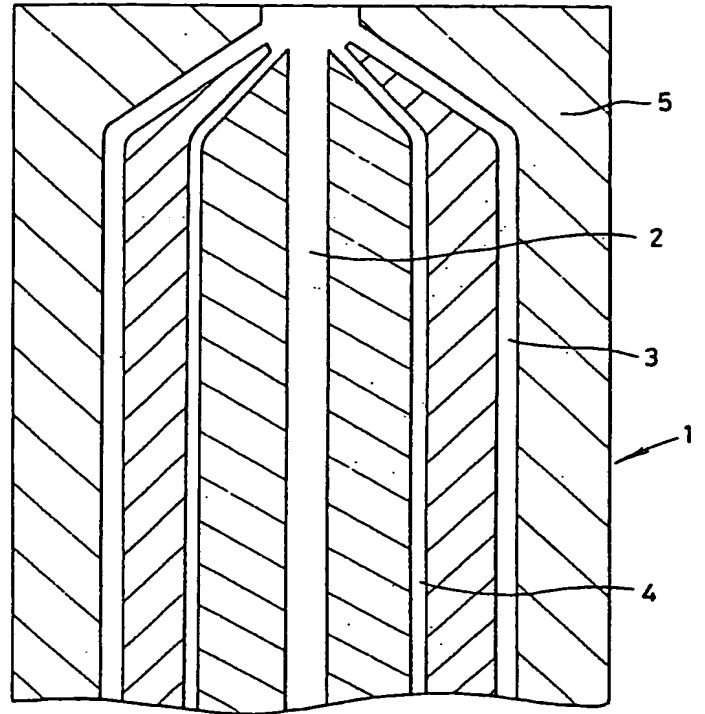
第8図は、容器の断面図。

第9図は、第8図の容器の底部の部分拡大断面図である。

1…多層ダイ、2…中実流路、3…外環状流路、4…内環状流路、5…ホットランナーノズル、6…内層用射出機、7…外層用射出機、8…

第 1 図

中間層用射出機、11…キャビティ型、13…ゲート、14…コア、20…プリフォーム、26…遮蔽板、28、29…加熱用ヒーター、40…容器、41…口部、44…底部。



特許出願人 東洋製罐株式会社

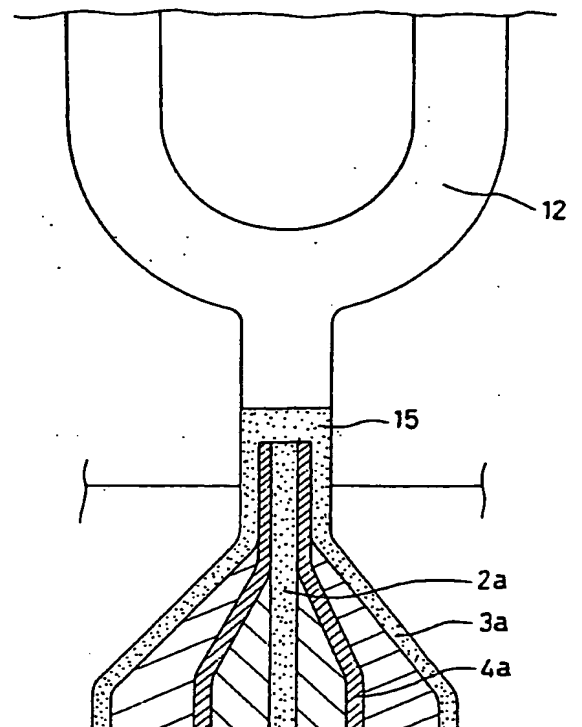
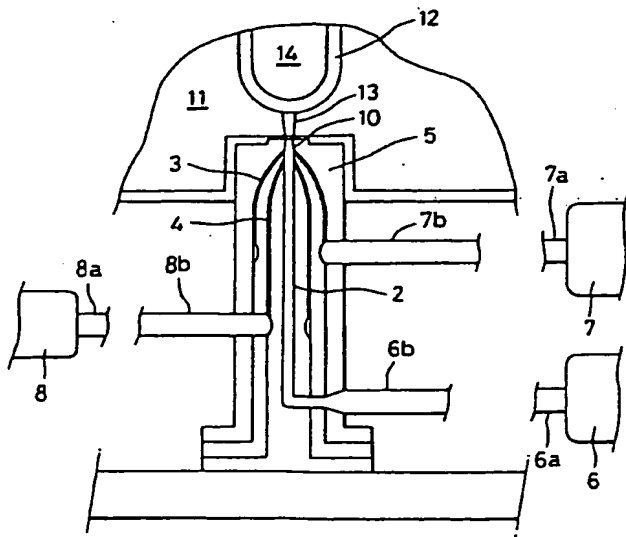
代理人 弁理士 鈴木 郁 男

代理人 弁理士 庄子 幸 男

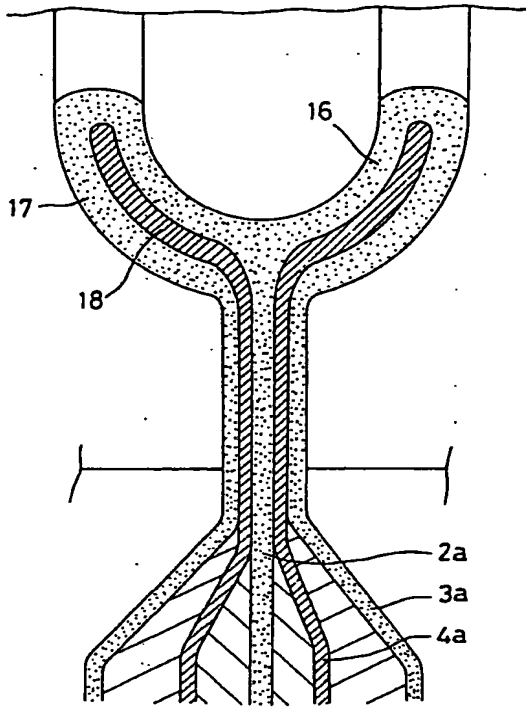


第 3 図

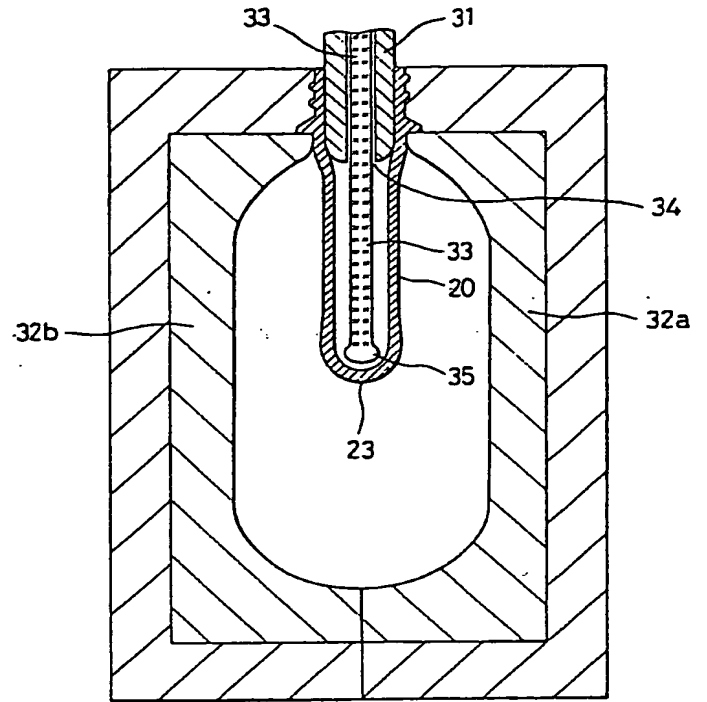
第 2 図



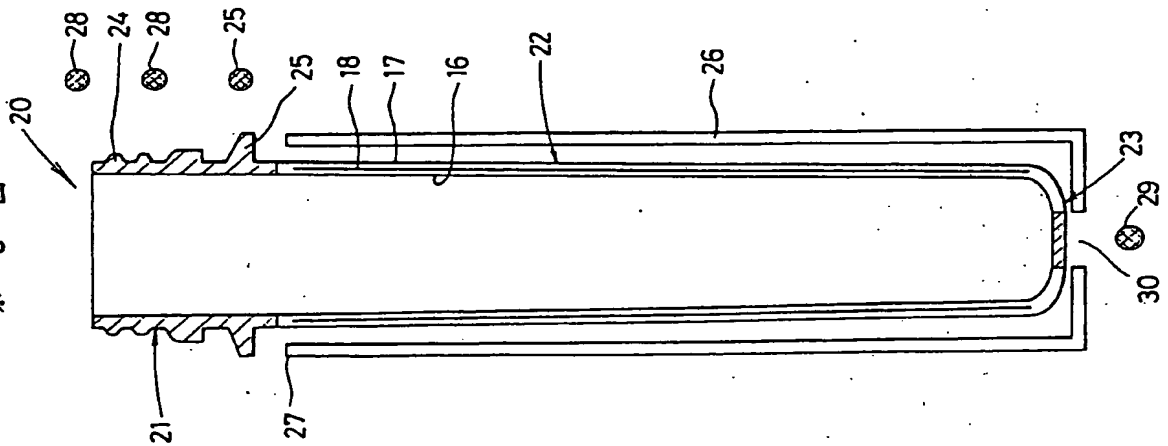
第 4 図



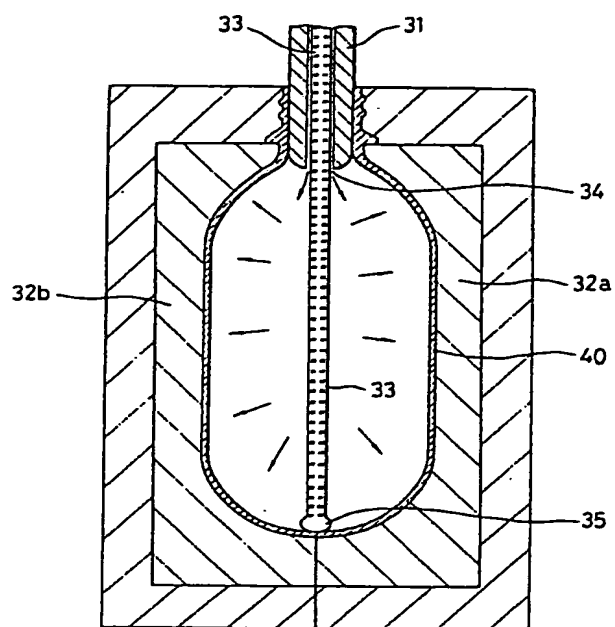
第 6 図



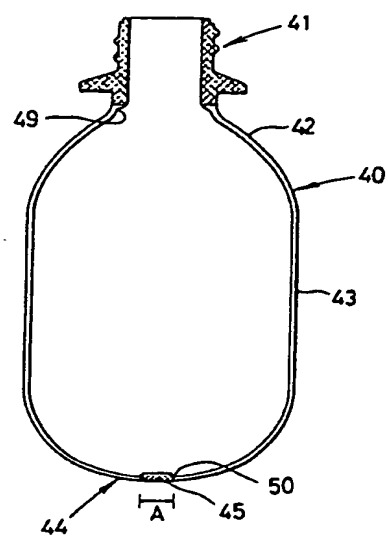
第 5 図



第 7 図



第 8 図



第 9 図

